ハミルトン力学系と自由エネルギー

名古屋大学理学部、山口義幸[1]

2次相転移を起こす系は、さまざまな手法によって研究されてきた。例えば、統計力学、現象論、モンテカルロシミュレーションなどがある。これらの手法を用いる時には仮定を導入するのであるが、これらの仮定が正当であるかどうかは自明ではない。そこでここでは現象論を一つ取り上げ、導入された仮定が正当であるかどうかを仮定を導入する必要のないハミルトン力学を使って検証する。ハミルトン力学における時間平均は、統計力学の統計平均に対応する。

系の性質を静的性質と動的性質とに大きく二つに分類する。この二つの性質を同時に調べる現象論として、自由エネルギーを用いたランダウの現象論がある。

$$F(M) = a'(T-T_c)M^2 + b(T)M^4 + c(T)M^6 + \cdots, \quad a', b(T), c(T) \geq 0 \tag{1}$$

$$\frac{dM}{dt} = -\Gamma \frac{\partial F(M)}{\partial M}, \quad \Gamma > 0. \tag{2}$$

ここに、$M, F(M)$ はそれぞれオーダーパラメータ、ランダウの自由エネルギーである [1]。式 (1) が静的性質を記述し、それを用いて式 (2) で動的性質を記述する。この現象論の仮定は次の二つである。

(A) 自由エネルギーが式 (1) の形に書ける。特に、臨界点で2次の項が消え、次のオーダーの係数は正である。

(B) オーダーパラメータの緩和の運動方程式 (2) は、自由エネルギーの勾配に従う。特に、臨界点で式 (2) の解は、ベキ型になる。

よって、力学的にこの二つの仮定が満たされるかどうかを検証すれば良い。ここでは仮定 (A) について、すなわち静的性質について検証をする。

自由エネルギーは、力学的には次の様に定義される [2]。

$$\beta F(M) \sim -\ln P(M), \quad \beta = 1/k_B T. \tag{3}$$

ここに、$P(M)dM$は$M(t)$の時系列がMから$M+dM$の間の値を持つ確率である。また、今興味があるのは自由エネルギーのオーダーパラメータ依存性であるから、Mに依存しない係数は無視した。$F(M)$がMに関して回転対称性を持っていることに注意しよう。

2次相転移を起こすモデル系として、3次元正方格子上に並んだスピンが最近接相互作用している次の系を考える事にする。

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^{N^{tot}} \frac{1}{2}p_i^2 + \sum_{\langle ij \rangle}^{N^{tot}} (1-\cos(q_i - q_j)). \tag{4}$$

ここで、$\langle ij \rangle$は3次元格子上の最近接格子間でのみ和を取ることを意味し、N^{tot}は全系の自由度である。この系の臨界エネルギーは、$E/N \sim 3.2$ である。自由エネルギーを考えるのであるから、この中から選んだNの自由度を持つ部分系について考え、残りの自由度は熱浴として働くとする。

図1は、100本の軌道から作った自由エネルギーの全エネルギー依存性である。臨界エネルギーである $E/N \sim 3.2$ 付近を境としてエネルギーを大きくしていくとボトルの底の形から、ボウルの

[1] e-mail: yamaguchi@allegro.phys.nagoya-u.ac.jp

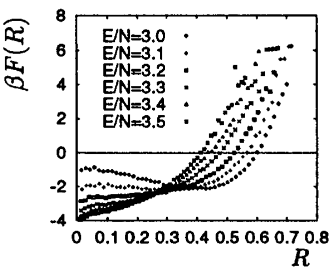

図 1: 極座標を用いた時の自由エネルギーの動径方向 (R) 依存性。全エネルギーは、$R\sim0$ で $F(R)$ の値が大きい方から $3.0, 3.1.\cdots, 3.5$. $N=5^3, N^{tot}=14^3$。

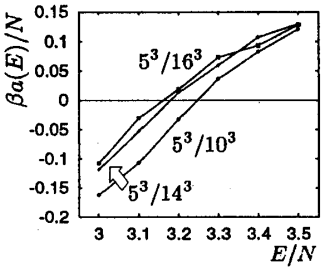

図 2: 自由エネルギーの 2 次係数の全エネルギー依存性。関数形としては、$0, 2, 4$ 次を仮定した。図中の分数は分子・分母がそれぞれ $N \cdot N^{tot}$ を表わす。今の場合、$N=5^3$ で固定。

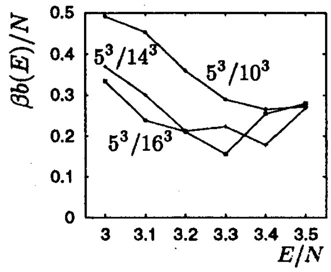

図 3: 自由エネルギーの 4 次係数の全エネルギー依存性。関数形としては、$0, 2, 4$ 次を仮定した。図中の分数の意味は図 2 のものと同じ。

底の形に変化していることが分かる。図 2、3 は自由エネルギーの 2, 4 次の係数の全エネルギー・全自由度（つまり熱浴の大きさ）依存性である。係数の値は、関数形を 0,2,4 次の多項式であると仮定して最小二乗法により計算した。まず全自由度の依存性についてみれば、全自由度の増加とともに単調な変化を示しており、かつ熱力学的極限に向けて収束していくことが分かる。また全エネルギー依存性から臨界エネルギーの付近で、2 次の係数は 0 になり、4 次の係数は正の一定値をとることが分かる。これらの結果は、自由エネルギーを測る部分系の自由度 N を変えても、最小二乗法で仮定する関数形を $0, 2, 6$ 次であると仮定しても変わらなかった。ただし、「4 次の係数は正の一定値をとる」という記述は、「6 次の係数は正の一定値をとる」という記述に変わる。

まとめると次のようなことが分かった。自由エネルギーは、力学的に計算しても式 (1) の形で書ける。特に、2 次の係数は臨界エネルギーで 0 になり、その前後で符号を変える。2 次の次のオーダーの項は、4 次もしくは 6 次のどちらと仮定しても臨界点付近では正の一定値をとる。これにより、自由エネルギーを使った現象論による静的性質の議論が正当であることが、力学的に検証された。

また、動的性質を議論する [3] ために必要な自由エネルギーの形を具体的に求められたので、式 (2) はここで得られた自由エネルギーを用いて考えればよい。ただし、2 次の次のオーダーが何次になるかは分からないので 2 次が消える臨界点直上は除かれる。

参考文献

[1]L. D. Landau and E. M. Lifshitz,*Statistical Physics* (Oxford: Pergamon, 1980) pp.72-3.
[2]S. Radescu, I. Etxebarria and J. M. Pérez-Mato, J. Phys. Condens. Matter **7** (1995) 585-95.
[3]M. Kikuchi and Y. Okabe, *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter* (Plenum Publishing Corporation,1988), Edited by S. Komura and H. Furukawa, pp.57-62.